

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-152281

(43)Date of publication of application : 30.11.1979

(51)Int.Cl.

B23P 15/28
// C23C 11/02
C23C 11/08

(21)Application number : 53-059907

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 22.05.1978

(72)Inventor : UEDA FUMIHIRO
KIKUCHI NORIBUMI
TAKESHIMA KOICHI
ONISHI TAJIRO

(54) SURFACE-COATED TOOL COMPONENT AND MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coated layer with excellent sturdiness and abrasion-proof property by adding to the coated layer of a surface-coated tool component 0.005 to 1 atomic % of one or two kinds of fluoride and chloride.

CONSTITUTION: In a surface-coated tool component, of which the coated layer has a thickness of 5 to 1000 μm and is made of one or two kinds of tungsten and tungsten carbide, the coated layer is added with 0.005 to 1 atomic % of one or two kinds of fluoride and chloride and the diameter of the crystallized particles is made 1 μm or less, and thereby it is given sturdiness and abrasion-proof property. Further, the surface of the tool component is given heat treatment by means of an inert gas containing the following reaction components; (a) one or two kinds of tungsten fluoride and chloride, (b) alcohol, (c) one or two kinds of hydrogen and hydrocarbon, and (d) if needed, oxidizing gas, and thereby the above tool component surface is given a coating. The ratio of the above reaction components to the inert gas is: 1 to 50 volume % of reaction components: 50 to 99 volume % of inert gas.

②公開特許公報(A)

昭54-152281

⑥Int. Cl.²

識別記号 ⑦日本分類

B 23 P 15/28 //

74 A 1

庁内整理番号 ⑧公開 昭和54年(1979)11月30日

C 23 C 11/02

13(7) D 63

7443-3C

発明の数 2

C 23 C 11/08

6737-4K

審査請求 未請求

6737-4K

(全 6 頁)

④表面被覆工部品およびその製造法

⑨特 願 昭53-59907

⑩出 願 昭53(1978)5月22日

⑪発 明 者 植田文洋

大宮市天沼町二丁目907番7号

同 菊池則文

浦和市大字瀬ヶ崎201番1号

同 竹島幸一

久喜市中央一丁目2番26号

⑫発 明 者 大西泰次郎

東京都品川区西品川一丁目27番

20号 三菱金属株式会社東京製

作所内

⑬出 願 人 三菱金属株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5

番2号

⑭代 理 人 弁理士 富田和夫

明 細 書

1. 発明の名称

表面被覆工部品およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 厚厚: 5~1000 μ mを有し、タングステンおよびタングステンカーバイドのうちの1種または2種からなる被覆層を形成した表面被覆工部品にして、

上記被覆層にフッ素および塩素のうちの1種または2種を0.005~1原子%含有させて結晶粒径を1 μ m以下とすることによつて韌性および耐摩耗性を向上させたことを特徴とする表面被覆工部品。

(2) (1)タングステンのフッ化物および塩化物のうちの1種または2種、

(3) アルコール、

(4) 水素および炭化水素のうちの1種または2種、

(5) 必要に応じて酸化性ガス、

以上(5)~(4)の反応成分を含有する不活性ガスで、工部品表面を加熱処理して、前記工部品表面に被覆層を形成することを特徴とする表面被覆工部品の製造法。

(6) 上記反応成分と不活性ガスの相対割合を、

反応成分: 1~80容量%,

不活性ガス: 80~99容量%,

としたことを特徴とする上記特許請求の範囲第(4)項記載の表面被覆工部品の製造法。

(7) 上記加熱処理を、

反応加熱温度: 700~1100℃、

反応雰囲気圧力: 0.01~1気圧、

の条件で行なうことを特徴とする上記特許請求の範囲第(4)項記載の表面被覆工部品の製造法。

(8) 上記反応成分におけるタングステンのフッ化物および塩化物のうちの1種または2種: アルコール: 水素の割合をモル比で1: 0.1~10: 0.1~1としたことを特徴とする上記特許請求の範囲第(4)項または第(6)項記載の表面被覆工部品の製

造法。

(6) 上記反応成分におけるタングステン（以下フッ化物および塩化物のうちの1種または2種）：アルコール：炭化水素の割合を炭素数でメタン換算したモル比で1：0.1～10：0.2～5としたことを特徴とする上記特許請求の範囲第(2)項または第(3)項記載の表面被覆工具部品の製造法。

(7) 上記反応成分として酸化性ガスを含有する場合、前記酸化性ガスの含有量をアルコールとの相対割合で30容量以下としたことを特徴とする上記特許請求の範囲第(4)項、第(5)項、第(6)項、または第(8)項記載の表面被覆工具部品の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に切削用および耐摩耗性などとして適用される、靱性および耐摩耗性にすぐれた被覆層を有する表面被覆工具部品およびその製造法に関するものである。

従来、一般に切削用および耐摩耗性工具部品が工具鋼、高速鋼、ダイス鋼、および超硬合金な

どの材料で製造されることは公知であり、さらに特性向上をはかる目的で、タングステン（以下Wで示す）およびタングステナーバイド（以下W炭化物という）のうちの1種または2種からなる被覆層を化学蒸着法によつて前記従来工具部品の表面に形成することもよく知られるところである。

上記従来表面被覆工具部品における被覆層は、多くの場合厚さ5μm以下と比較的薄く、その結晶粒径も1μm以下となつてゐるため、すぐれた靱性および耐摩耗性をもつものになつてゐる。

しかし、近年、寸法精度の向上をはかるための被覆層の研削および工具部品再利用のための被覆層の再研削の必要性が要求される傾向にあり、これを反映して比較的厚手の厚い、すなわち具体的には厚さ5～1000μm、望ましくは50μm以上の被覆層を有する表面被覆工具部品が求められるようになってゐる。

しかしながら、上記の比較的薄い被覆層を有する従来表面被覆工具部品において、その被覆層を厚さ5μm以上に厚くすると、結晶粒径を1μm以下

におさえることができず、この結果前記被覆層の靱性および耐摩耗性が著しく劣化するようになつて実用に供し得ないものとなるのが現状である。

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、WおよびW炭化物のうちの1種または2種からなる被覆層の厚さを、寸法精度の向上および再使用をはかる目的で5～1000μmと厚くしても、結晶粒径が1μm以下を有し、すぐれた靱性および耐摩耗性を保持する表面被覆工具部品を得べく研究を行つた結果、

(a) 表面被覆工具部品における上記被覆層に、フッ素および塩素のうちの1種または2種を、0.005～1原子％、望ましくは0.1～0.5原子％含有させると、前記被覆層の厚さが5～1000μmと厚くなつても結晶粒成長が抑制されて結晶粒径1μm以下の微細組織の被覆層が安定的に得られ、この結果前記被覆層はすぐれた靱性および耐摩耗性を有すること。

(b) 上記フッ素および塩素のうちの1種または2種を含有し、WおよびW炭化物のうちの1種また

は2種からなる被覆層は、

① Wのフッ化物および塩化物のうちの1種または2種、

② アルコール、

③ 水素および炭化水素のうちの1種または2種、

④ 必要に応じて酸化性ガス、

以上①～④の反応成分を含有する不活性ガスで、工具部品表面を加熱処理することによつて形成することができること。

(c) 上記被覆層形成に際しては、上記反応成分と上記不活性ガスの相対割合を、反応ガス全量に対して、

反応成分：1～50容量％、

不活性ガス：50～99容量％、

とする必要があり、これは不活性ガスを99容量％を超えて多くすると、相対的に反応成分の含有量が1容量％未満となり、所望の結晶粒成長抑制効果が得られず、被覆層の厚が増すに止がつて結晶粒の成長が生じるようになり、一方不活性ガスの含有量を80容量％未満にすると、相対的に反

反応成分の含有量が80容量を越えて多くなりすぎ、この結果結晶性が悪化し、ある条件下では非晶質状態のものが発生し、この状態では固いために結晶化のための熱処理を必要とするようになるという理由にもとづくものであること。

(4)上記被覆層形成に際しては、反応加熱温度を700～1100℃にするのが望ましく、これは、反応加熱温度が700℃未満では、反応速度が遅すぎて被覆層を厚膜化することが困難であり、一方、1100℃を越えて高くなると、反応成分としてのWのフッ化物および塩化物が化学的安定性を失うようになつて所望の被覆層を安定的に形成することができなくなるという理由にもとづくものであること。なお、反応は減圧下でも常圧下でも行なうことができ、したがって実操業上の観点から、0.01～1気圧とするのが望ましいこと。

(5)上記被覆層形成に際しては、上記反応成分におけるWのフッ化物および塩化物に対するアルコールの割合をモル比で1:0.1～10にする必要があり、これは、その割合が0.1未満では被覆層中におけ

るフッ素および／または塩素の含有量が1原子を越えて多くなりすぎ、このようにフッ素および／または塩素が1原子を越えて多く含有すると、多くの場合フッ素および／または塩素が濃縮された領域が層状に現われるようになり、この層状領域は狭く、しかも前記層状領域を有する被覆層は全体的に工具部品表面との付着強度が低いものであり、一方その割合が10を越えると、被覆層中に部分的に酸化物や酸水素化合物が形成されて3相の層状組織が現われるようになり、前記酸化物や酸水素化合物は炭化物に比して硬さが低く、かつ工具部品表面との付着強度が低いことから、靱性および耐摩耗性に劣つたものとなるという理由にもとづくものであること。

また、同じくWのフッ化物および塩化物に対する水素および炭化水素の割合をモル比でそれぞれ1:0.1～2および1:0.2～5とする必要があり、これはその割合がそれぞれ0.1および0.2未満では、
アルコールの場合と同様に被覆層中におけるフッ素および／または塩素の含有量が1原子を越え

て多く含有するようになつて望ましくなく、一方その割合がそれぞれ2および5を越えると、被覆層中におけるフッ素および／または塩素の含有量が0.005原子未満となつて結晶粒が成長し悪くなり、多くの場合部分的ではあるが、1μm以上の粗大化した結晶粒をもつた領域が現われるようになり、しかもこのような粗大化した結晶粒が存在する被覆層においては、その層厚が10μm以上になると柱状晶を形成し、靱性および耐摩耗性が劣化するようになるという理由にもとづくものであること。

(6)また、上記被覆層形成に際して、反応成分として酸化性ガスを含有させると、被覆層中にボア（小孔）や亀裂の発生なく、フッ素および／または塩素の含有量を抑制することができるようになり、この効果は工具部品表面と被覆層との界面で顕著に現われ、この結果これら両者の付着強度が著しく向上するようになるが、その含有量をアルコールとの相対割合で80容量を越えて多くなると、被覆層中にボアや亀裂が発生し易くなり、被

覆層の靱性が劣化するようになるので、酸化性ガスの含有量はアルコールとの全体量割合で30容量以下にすべきであること。

以上(4)～(6)に示される知見を得たのであつて、この発明は上記知見にもとづいてなされたものである。

つぎに、この発明を実施例により説明する。

実施例 1

W:80g、O₂:10g、TiO₂:8g、TaO:2g（以上重量％）からなる組成をもつた180規格30グレードの超硬合金製工具部品を、耐熱合金製反応容器内に投入し、

①反応ガス組成：WO₆:5モル％、

CH₃OH:5モル％、

O₂:3モル％、

Ar:残り、

（WO₆:4CH₃OH:O₂:1:1:0.6（モル比））

②反応ガス流量：2g/min、

③反応加熱温度：1000℃、

④反応時間：2時間、

の条件で加熱処理を施し、反応後、容器内の残留ガスを除去し、冷却して取り出したところ、

①組成：0.08～0.1原子%の塩素を含有した W_2O と WO との混合体、

②断面研磨後のピツカース硬さ：2500～3200 $Kp/100$ （荷重：300 g ）、

③厚層：30 μm 、

④結晶粒徑：1 μm 以下にして、その大部分が0.5 μm 以下、

以上①～④を具備した被覆層で全面が均一に被覆された本発明表面被覆工具部品（以下本発明部品という）1が得られた。

また、比較の目的で、反応加熱温度を950 $^{\circ}C$ とすると共に、 W 塩化物に対するアルコールおよび炭化水素の分子割合が本発明範囲から低い方に外れた反応ガス、すなわち、

WO_3 ：5モル%、

H_2O ：2.5モル%、

CH_4 ：0.5モル%、

Ar ：残り、

この結果得られた本発明部品1および比較部品1、2に対して大越式摩耗試験機を使用して摩耗試験を施したところ、それぞれ

本発明部品：0.5 mm 、

比較部品2：2.6 mm 、

の摩耗巾を示し、比較部品1においては試験中に被覆層が剝離して測定不能であり、このように本発明部品1はすぐれた耐摩耗性をもつことが明らかである。

ついで、さらに上記本発明部品および比較部品1、2、並びに上記被覆層形成前の溶媒合金製工具部品に対して、

⑤被削材：JIS-S30M-8（プロパール、硬さ1290）、

⑥切削速度：130 m/min 、

⑦送り：0.3 mm/rev 、

⑧切込み：1.5 mm 、

⑨切削時間：10 min 、

の条件で湿式切削試験を施し、フランク摩耗およびクレーター摩耗を測定した。この測定結果を表に示す。

（ WO_3 ： H_2O ： CH_4 ＝1：0.5：0.1（モル比））、
からなる反応ガスを適用する以外は、上記実施例における同一の条件で加熱処理して比較表面被覆工具部品（以下比較部品という）1を製造したが、この比較部品1における被覆層は、層状組織を有し、しかも塩素の濃縮された領域では塩素：3原子%を含有した。

さらに、比較の目的で、 W 塩化物に対するアルコールおよび炭化水素の分子割合が本発明範囲から2 μm 以下の高い方に外れた反応ガス、すなわち、

WO_3 ：1モル%、

H_2O ：1モル%、

H_2 ：5モル%、

Ar ：残り、

（ WO_3 ： H_2O ： H_2 ＝1：1：5（モル比））、

からなる反応ガスを適用する以外は、上記実施例1における同一の条件で加熱処理して製造した比較部品2においては、その被覆層表面付近が柱状晶化しており、しかも塩素含有量は0.005原子%未満であつた。

部品種類	フランク摩耗 (μm)	クレーター摩耗 (μm)
本発明部品	0.08	なし
比較部品1	0.58（切削中に剝離）	50
比較部品2	0.18	28
工具部品	0.20	50

上表に示されるように、本発明部品は被覆層を有しない工具部品に比してすぐれた耐摩耗性を示し、被覆層形成効果が顕著であることが明らかである。これに対して、被覆層中の塩素含有量がそれぞれ本発明範囲から外れた比較部品1、2においては、いずれも被覆層形成効果が全く存在しないものであつた。

実施例 2

高速度鋼（SKH-4）製工具部品を反応容器内に挿入し、

⑩反応ガス組成： WO_3 ：1モル%、

H_2O ：0.47モル%、

CO_2 ：0.03モル%、

H_2 ：1モル%、

Ar:残り、

(WO₃:OH₂OH:H₂=1:0.47:1(モル比)、O₂/OH₂OH=6.4%)、

③ 反応ガス流量: 2 g/min、

④ 反応加熱温度: 900℃、

⑤ 反応時間: 2時間、

の条件で加熱処理したところ、結晶粒径が1μm以下にして、塩素:0.08原子%を含有するWからなる層厚10μmの被覆層で表面被覆された本発明部品2が得られた。前記本発明部品2の破断面および断面組織を観察したが、いずれの観察でも被覆層と工具部品表面との界面に亀裂の存在は全く認められず、被覆層付着の良好なものであつた。

なお、比較の目的で、W塩化物に対するアルコールおよび水素の無手割合が本発明範囲から外れた反応ガス、すなわち、

WO₃: 5モル%、OH₂OH: 0.3モル%、H₂: 2モル%、

Ar:残り、

実施例 4

実施例3におけると同様に反応時間を4時間とする以外は、実施例1におけると同一の条件で、工具部品としてのダイス鋼(SKD-11)製打ち抜き金型およびパンチの表面に、この発明の方法にしたがつて層厚120μmの被覆層を形成した。

この結果得られたこの発明の被覆層を有する金型およびパンチと、被覆層を有さない同一材質の従来公知の金型およびパンチとを、厚さ0.5mmのけい素鋼板を使用する打ち抜きテストに供したところ、前者は50万ショット後でも摩耗量はきわめて少なく、さらに使用可能であるのに対して、後者は10万ショットで寿命に達した。

実施例 5

工具部品としての超硬合金(90重量%W-O-10重量%Co)製アルミニウムカン深絞りしごき用金型の表面に、

③ 反応ガス組成: WO₃: 10モル%、OH₂OH: 7モル%、O₂: 20モル%、(WO₃:OH₂OH:H₂=1:0.06:0.4(モル比))、

からなる反応ガスを使用する以外は、上記実施例2におけると同一の条件で加熱処理することによつて製造された比較部品3の破断面および断面組織を観察したところ、被覆層と工具部品表面との界面には、塩素を本発明範囲から外れた3原子%含有することに原因して部分的に亀裂が存在していた。

実施例 5

反応時間を4時間とする以外は、実施例1におけると同一の条件で、工具部品として的高速鋼(SKH-4)製リード線カッター(直径200mm)の刃先にこの発明の方法にしたがつて層厚120μmの被覆層を形成した。

この結果得られた被覆層を有するこの発明のリード線カッターと被覆層を有さない同一材質の従来公知のリード線カッターとを実験テストにより比較したところ、この発明の被覆層を有するリード線カッターは、被覆層を有さないものに比べて約3倍の寿命を示した。

Ar:残り、

(WO₃:OH₂OH:O₂=1:0.7:2(モル比))、

③ 反応ガス流量: 2 g/min、

④ 反応加熱温度: 900℃、

⑤ 反応時間: 10時間、

の条件で加熱処理をしたところ、前記金型の表面には、結晶粒径が1μm以下にして大部分が0.5μm以下の塩素:0.1原子%を含有するW₂OとWOの混合体からなる層厚600μmの被覆層が形成された。この結果得られたこの発明の被覆層を有する金型は8億ガンで寿命となつたのに対して、被覆層を有しない同一材質の従来金型においては、その1/1000000万ガンで摩耗のため寿命となつた。

なお、上記実施例では、被覆層に塩素を含有させた場合について述べたが、反応ガス中にW塩化物に代つてWフッ化物を含有させることによつて同様にフッ素を含有させることができ、さらにW塩化物とWフッ化物を反応ガス中に共存させることによつて塩素とフッ素とを被覆層中に共存させることができ、しかもいずれの場合も塩素含有被

覆層と同等のすぐれた特性をもつことは勿論である。

上述のように、この発明の表面被覆工具部品は、比較的厚い $5\sim1000\mu\text{m}$ の被覆層を有しているのにもかかわらず、フッ素および／または塩素の含有によって被覆層における結晶粒径は $1\mu\text{m}$ 以下となつていて共に、工具部品表面と被覆層との付着強度がきわめて高いものとなつていて、すぐれた靱性および耐摩耗性を具備するものであり、したがって、特に切削用および耐摩耗性用工具部品として適用した場合に著しくすぐれた工具寿命を示し、さらに上記のように被覆層の厚みが厚いために、寸法精度向上のための研削および再使用のための再研削が可能であるなど工業上有用な特性を有するものである。

出願人 三菱金属株式会社

代理人 富田 和 夫